

JP-62-283858-A

(1) An organic binder for ceramics characterized by comprising a copolymer of: at least one of an acrylic ester or a methacrylic ester; and a monomer having a surface active function.

⑯日本国特許庁(JP)

⑮特許出願公開

⑰公開特許公報(A)

昭62-283858

⑯Int.Cl.⁴

C 04 B 35/00
// C 08 F 2/24
220/12

識別記号

108
MCB
101

厅内整理番号

7412-4G
7224-4J

⑭公開 昭和62年(1987)12月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑯発明の名称 セラミック用有機バインダ

⑰特願 昭61-124918

⑰出願 昭61(1986)5月30日

⑰発明者 安本 恒章 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
⑰発明者 岩瀬 賢男 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
⑰発明者 桂 正樹 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
⑰出願人 株式会社東芝 川崎市幸区堀川町72番地
⑰代理人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

明細書

1. 発明の名称

セラミック用有機バインダ

2. 特許請求の範囲

(1). アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルのうちの少なくとも一方と界面活性機能を有するモノマとの共重合体からなることを特徴とするセラミック用有機バインダ。

(2). アクリル酸エステルは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブロピルアクリレート、イソブロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレートから選ばれる1種又は2種以上のものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のセラミック用有機バインダ。

(3). メタクリル酸エステルは、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブロピルメタクリレート、イソブロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレートから選ばれる1種又は2種以上のものであるこ

とを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のセラミック用有機バインダ。

(4). 界面活性機能を有するモノマは、共重合可能なリン酸エステル、脂肪酸エステル、カルボン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスホン酸エステル、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、アミン塩から選ばれる1種又は2種以上のものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のセラミック用有機バインダ。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的] [発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、セラミック用有機バインダの改良に関する。

(従来の技術)

セラミック回路基板は、セラミック粉末、有機バインダ、界面活性剤、溶剤、可塑剤からなるスラリーをドクターブレード法等によりグリーンシートに成形した後、このグリーンシート上への導体ペーストの印刷、積層、焼成の処理を施すこ

とにより製造されている。

ところで、従来、一次粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上のセラミック粉末、例えば Al_2O_3 、 AlN 等を含むグリーンシートはセラミック粉末、リン酸エステル、脂肪酸エステル等の界面活性剤、ポリビニルブチラール(PVB)、アクリル酸エステル重合体や共重合体等の有機バインダ、メチルエチルケトン、1,1,1-トリクロロエタン、キシレン、nブクノール、アセトン等の溶剤、ジブチルフクレート(DBP)、ジオクチルフクレート(DOP)等の可塑剤から構成されるスラリーを用いて成形するグリーンシート成形技術が確立されている。

上記スラリー組成物のうちの有機バインダは、セラミック粒子間の構造体として働き、グリーンシートに強度を付与する役目をなす。スラリー中の有機バインダの含有量は、適切な値があり、多くなり過ぎるとグリーンシートの比重、焼結体比重を低下させる。一方、少なくなり過ぎるとグリーンシートの強度が低下し、配線や多層化を行な

は、適切な値があり、多くなり過ぎるとスラリー粘度が低下して所望の厚さを有するグリーンシートを得ることが困難となる。一方、少なくなり過ぎると均一なスラリー形成が困難となる。

しかしながら、一次粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のセラミック粒子を用いた場合には上述したグリーンシート成形技術をそのまま応用することができない。つまり、セラミック粒子は一次粒子径が小さくなると、比表面積が増大し、所望のグリーンシートを得ようとした場合、バインダや界面活性剤のスラリー中の含有量も多く必要となり、その結果上述したように有機バインダや界面活性剤のスラリー中の含有量が適切な値から外れてしまう。従って、かかるスラリーをシート成形した場合には、グリーンシートに亀裂が発生したり、ポリエチレンシート上からのグリーンシートの剥離が困難となる。また、焼結体も反りやねじれを生じ、歩留りの低下を招く。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、上記問題点を解決するためになさ

うための加工が不可能となる。

界面活性剤は、スラリー中の粒子表面に吸着・結合し、粒子間の凝集を防止する作用、つまり分散性を付与する。スラリー中の界面活性剤の含有量は、適切な値があり、多くなり過ぎるとグリーンシートの亀裂、グリーンシートの剥離性が低下する。一方、少なくなり過ぎるとスラリー中にセラミック粒子の凝集体が生じ、グリーンシートの平滑性が低下してグリーンシート、焼結体の比重低下の原因となる。

可塑剤は、グリーンシートへの柔軟性の付与、破壊強度の向上の役目をなす。スラリー中の可塑剤の含有量は、適切な値があり、多くなり過ぎると有機バインダの強度を低下させ、グリーンシートの亀裂発生の原因となる。一方、少なくなり過ぎるとグリーンシートの柔軟性が失われ、破壊強度の低下を招く。

溶剤は、セラミック粒子と前記各成分とを混合して所定の粘度を有するスラリーを形成するのに寄与するものである。スラリー中の溶剤の含有量

は、適切な値があり、多くなり過ぎるとスラリー粘度が低下して所望の厚さを有するグリーンシートを得ることが困難となる。一方、少なくなり過ぎると均一なスラリー形成が困難となる。

されたもので、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の一次粒子径を有するセラミック粒子を含むスラリーから亀裂等のない良好なグリーンシートの成形が可能なセラミック用有機バインダを提供しようとするものである。

[発明の構成]

(問題点を解決するための手段)

本発明は、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルのうちの少なくとも一方と界面活性機能を有するモノマーとの共重合体からなることを特徴とするセラミック用有機バインダである。

上記共重合手段としては、例えばラジカル共重合法、イオン付加重合法等を採用でき、具体的には溶液重合、懸濁重合等が挙げられる。前記アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルのうちの少なくとも一方と界面活性機能を有するモノマーとの共重合にあたっては、必要に応じてアクリル酸、メタクリル酸、N-メトキシエチルアクリルアミド、ステレン、イタコン酸等の重合性モノマーを用いてもよい。

上記共重合体の重量平均分子量は、5.0×

$10^3 \sim 1.0 \times 10^6$ 程度の範囲することが望ましい。重量平均分子量を 5.0×10^3 未満にすると、得られたグリーンシートの強度や弾力性が著しく低下する恐れがあり、かといって重量平均分子量が 1.0×10^6 を越えると、スラリー粘度が高くなり過ぎ、スラリーの均一性、安定性が損われる。なお、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルのうちの少なくとも一方に対する界面活性機能を有するモノマとの共重合比は 5 % 以下にすることが望ましい。

上記アクリル酸エステルとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブロピルアクリレート、イソブロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレートから選ばれる 1 種又は 2 種以上のものを挙げることができる。

上記メタクリル酸エステルとしては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブロピルメタクリレート、イソブロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチ

ルメタクリレートから選ばれる 1 種又は 2 種以上のものを挙げることができる。

上記界面活性機能を有するモノマとしては、共重合可能な例えばリン酸エステル、脂肪酸エステル、カルボン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスホン酸エステル、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、アミン塩から選ばれる 1 種又は 2 種以上のものを挙げることができる。

(作用)

上述した本発明の有機バインダをスラリーの一成分として含有させることによって、スラリー中に含有されるセラミック粒子として一次粒子径が $1 \mu m$ 以下のものを使用しても該スラリーから亀裂等のない良好なグリーンシートを成形することが可能となる。

(発明の実施例)

以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

合成例 B-1 ~ B-3

まず、n-ブチルメタクリレート 40 重量部、n-ブチルアクリレート 20 重量部、エチルメタ

クリレート 20 重量部及びナトリウム-1-ベンタデシレンホスフォネート 0.8 重量部からなる混合モノマと、過酸化ベンゾイル 0.7 重量部を酢酸エチル 9 重量部で溶解した触媒とを用意した。つづいて、これらを 60 °C で加温し、3 時間で混合モノマと触媒とを滴下させ、滴下終了後 12 時間、同温度に保持し、重合を行なって有機バインダ (B-1) を得た。

また、下記第 1 表に示すアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルと界面活性機能を有するモノマからなる混合モノマと過酸化ベンゾイルを酢酸エチル 9 重量部で溶解した触媒とを用意し、これらを同第 1 表に示す温度で加温した後、上記と同様な条件で重合させて 2 種の有機バインダ (B-2, B-3) を得た。

得られた 3 種の有機バインダの GPC 法による重合平均分子量及び粘度は、同第 1 表に示すとおりである。

第1表

有機バインダ		B-1	B-2	B-3
成 分				
ジブチルメタクリレート	(重 盆 部)	40	10	30
ジブチルアクリレート	(重 盆 部)	20	40	-
エチルメタクリレート	(重 盆 部)	20	10	-
エチルアクリレート	(重 盆 部)	-	-	10
メチルメタクリレート	(重 盆 部)	-	15	-
メチルアクリレート	(重 盆 部)	-	-	5
ノーブロビルメタクリレート	(重 盆 部)	-	5	-
ノーブルアクリレート	(重 盆 部)	-	-	5
イソブチルメタクリレート	(重 盆 部)	-	-	10
イソブチルアクリレート	(重 盆 部)	-	-	10
ナトリウム-1-ベンタデシレンホスフォネート	(重 盆 部)	0.8	-	-
プロピルメタクリロイルエチルリン酸	(重 盆 部)	-	0.9	-
ジブチルメタクリロイルエチルアミン	(重 盆 部)	-	-	0.8
重合条件・性状				
重 合 温 度 (°C)		60	60	75
過酸化ベンゾイル(重 盆 部) (触媒)		0.7	0.8	0.5
重 盆 平 均 分 子 量		1.0×10^5	1.3×10^5	2.5×10^5
粘 度 (Pas)		10	9	12

実施例 1 ~ 7

まず、0.3~0.9 μm の一次粒子径を有する A & N 粒子、上記第1表に示す組成、性状の有機バインダ、ジブチルフタレート（可塑剤）及びメチルエチルケトン（溶剤）を下記第2表に示す割合で配合した後、8時間混合して7種のスラリーを調製した。なお、混合時の各スラリーの粘度は5 Pa·s であった。つづいて、各スラリーを脱泡し、粘度を12 Pa·s に調節した後、これらスラリーをポリエチレンフィルムを用いて厚さ400 μm のグリーンシートを形成した。次いで、これらグリーンシートを赤外線により加熱、乾燥した後、各グリーンシートを夫々積層し、焼結して7種の焼結体を製造した。

しかしして、本実施例1~7におけるグリーンシートの亀裂の有無、ポリエチレンフィルムからの剥離性及び焼結体の比重、反り、ねじれ等の変形の有無を調べた。その結果を同第2表に併記した。なお、第2表中には0.3~0.9 μm の一次粒子径を有する A & N 粒子、ポリアクリル酸エステ

ル（有機バインダ）、ナトリウム-1-ベンタデシレンホスフォネート（界面活性剤）、ジブチルフタレート（可塑剤）及びメチルエチルケトン（溶剤）を同第2表に示す割合で配合した組成のスラリーを用いた以外、実施例と同様な方法により得られたグリーンシート、焼結体の性状を比較例1~5として併記した。

第2表

A&N 粒子*	A&N 粒径*	有機バインダ		ジアキルリン 酸エステル* (界面活性剤)	ジブチルフ タレート* (可塑剤)	メチルエチ ルケトン* (溶 剤)	グリーンシート		焼結体	
		種類	量*				亀裂の 有無	剥離性	比重	変形の 有無
実施例1	100	B-1	2	0	0.1	15	なし	剥離する	3.32	なし
	2	"	B-1	5	0	0.2	20	"	3.31	"
	3	"	B-2	4	0	0.9	10	"	3.32	"
	4	"	B-2	10	0	5.0	30	"	3.33	"
	5	"	B-2	20	0	8.0	50	"	3.30	"
	6	"	B-3	20	0	10	40	"	3.32	"
	7	"	B-3	18	0	5.0	35	"	3.31	"
比較例1	100	ポリアクリル 酸エステル	15	0.5	0.8	20	あり	剥離 しない	3.00	あり
	2	"	"	10	1.0	1.5	25	"	3.10	"
	3	"	"	15	1.0	1.5	25	"	3.12	"
	4	"	"	20	1.5	1.2	30	"	3.10	"
	5	"	"	30	2.0	2.0	35	"	3.09	"

* 単位は重量部

上記第2表から明らかなように、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルのうちの少なくとも一方に対する界面活性機能を有するモノマーとの共重合体からなる有機バインダ（B-1～B-3）が配合されたスラリーより得られた本実施例1～7のグリーンシートは、A&N粒子として1μm以下の一次粒子径を有するものを用いても、亀裂発生がなく、ポリエチレンフィルムからの剥離性も良好であることがわかる。また、焼結体においても変形がなく、比重の高いものであることがわかる。

〔発明の効果〕

以上詳述した如く、本発明によれば1μm以下の一次粒子径を有するセラミック粒子を含むスラリーから亀裂等のない良好なグリーンシートの成形が可能なセラミック用有機バインダを提供できるものである。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦